

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-140175

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 5 月 26 日

(54) 【発明の名称】 冷凍機用潤滑油組成物

(51) 【国際特許分類第 6 版】	C10M169/04	105:32
//(C10M169/04		
137:02		
129:18	129:22	
133:16		133
:56 )	C10N 40:30	

【FI】 C10M169/04

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 FD

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 8-311287

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 11 月 7 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 390022998

【氏名又は名称】 東燃株式会社

【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾一丁目 1 番 39 号  
恵比寿プライムスクエアタワー

(72) 【発明者】

【氏名】 小堀 敦尚

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目 3  
番 1 号 東燃株式会社総合研究所内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-140175

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) May 26 day

(54) [Title of Invention] LUBRICATING OIL COMPOSITION FOR REFRIGERATOR

(51) [International Patent Classification 6th Edition]	C10M169/04	105:32
//(C10M169/04		
137:02		
129:18	129:22	
133:16	133:56 )	C10N 40:30

[FI] C10M169/04

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] Floppy disk

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-311287

(22) [Application Date] 1996 (1996) November 7 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 390022998

[Name] TONEN CORPORATION (DB 69-057-5139)

[Address] Tokyo Shibuya-ku Hiroo 1-1-39 Ebisu Prime Square Tower

(72) [Inventor]

[Name] Kobori Atsushi furthermore

[Address] Inside of Saitama Prefecture Irima-gum Oimachi Nishitsurugaoka 1-3-1 Tonen Corporation (DB 69-057-5139) Central Research Laboratory

(72) 【発明者】

【氏名】 神原 誠

【住所又は居所】 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(74) 【復代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

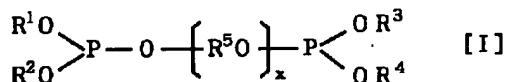
【課題】 エステル系化合物を基油とし、ハイドロフルオロアルカン系冷媒またはフッ化エーテル系冷媒との相溶性に優れた潤滑性および化学的安定性の良好な潤滑油組成物および冷凍機用流体組成物を提供すること。

【解決手段】 エステル系化合物を主成分とする基油、テトラフェニルジプロピレンジコールジホスファイトにより代表される一般式 [I] で表されるリン系化合物および一般式 [IV] で表されるグリシジル系化合物、特に、芳香族酸グリシジルエステル、さらに一般式 [I] および [III] で表されるアミド系化合物からなるハイドロフルオロアルカンまたはフッ化エーテル類を冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物および当該潤滑油組成物とハイドロフルオロアルカン系冷媒またはフッ化エーテル系冷媒とからなる冷凍機用流体組成物を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エステル系化合物を主成分とする基油、(b) 下記一般式 [I]

【化 1】



(上記一般式 [I] において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、各々、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、x は 1 ~ 20 の整数である。) で表されるリン系化合物 および (c) グリシジル系化合物とからなるハイドロフルオロアルカンまたはフッ化エーテル類を冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物。

(72) [Inventor]

[Name] Kanbara sincerity

[Address] Inside of Saitama Prefecture Irima-gun Oimachi Nishit surugaoka 1-3-1 Tonen Corporation (DB 69-057-5139) Central Research Laboratory

(74) [Coattorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Ester type compound is designated as base oil, satisfactory lubricating oil composition of the lubricity and chemical stability which are superior in hydrofluoroalkane coolant or compatibility of fluoride ether coolant and fluid composition for refrigerator are offered.

[Means of Solution] Ester type compound is designated as main component base oil, glycidyl compound which is displayed with phosphorus type compound and General Formula [IV] which are displayed with General Formula [I] which is represented by tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite, especially, aromatic acid glycidyl ester, furthermore fluid composition for refrigerator which consists of lubricating oil composition and this said lubricating oil composition and hydrofluoroalkane refrigerant or fluoride ether refrigerant which for refrigerator designate hydrofluoroalkane or fluoride ethers which consists of the amide type compound which is displayed with General Formula [II] and [III] as refrigerant is offered.

[Claim(s)]

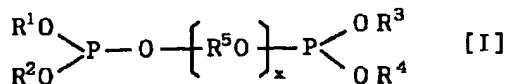
[Claim 1] (A) Designate ester type compound as main component base oil and (b) below-mentioned General Formula [I] which

[Chemical Formula 1]

Lubricating oil composition for refrigerator which designates hydrofluoroalkane or fluoride ethers which consists of phosphorus type compound and (c) glycidyl compound which are displayed with the (In above-mentioned General Formula [I], R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> also or being mutually same it may be something which differs, each, it is a carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, R<sub>5</sub> is carbon number 2 to 4 alkylene group, x is integer of the 1 to 20. ) as refrigerant.

【請求項2】 (a) エステル系化合物を主成分とする基油、(b) 下記一般式 [I]

【化2】



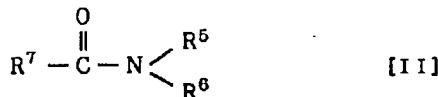
(上記一般式 [I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、各々、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、x は 1 ~ 20 の整数である。) で表されるリン系化合物、(c) グリシジル系化合物 および (d) 下記一般式 [II]

[Claim 2] (A) Designate ester type compound as main component base oil and (b) below-mentioned General Formula [I] which

[Chemical Formula 2]

Are displayed with (In above-mentioned General Formula [I], R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> also or being mutually same it may be something which differs, each, it is a carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, R<sup>5</sup> is carbon number 2 to 4 alkylene group, x is integer of the 1 to 20. ) phosphorus type compound, (c) glycidyl compound and (d) below-mentioned General Formula [II] which

【化3】

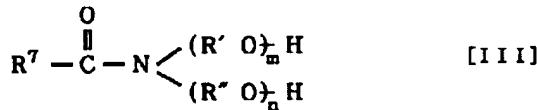


(上記一般式 [II]において、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、各々、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、R<sup>7</sup> は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。) で表されるアミド系化合物および/または下記一般式 [III]

[Chemical Formula 3]

Is displayed with (In above-mentioned General Formula [II], R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> also or being mutually same it may be something which differs, each, it is a hydrogen atom or a carbon number 1 to 20 hydrocarbon group, R<sup>7</sup> is carbon number 1 to 20 hydrocarbon group. ) amide type compound and/or below-mentioned General Formula [III] which

【化4】



(上記一般 [III]において、R<sup>7</sup> は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、R' および R'' は炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基であり、m および n は 1 ~ 10 の整数である。) で表されるアミド系化合物とからなるハイドロフルオロアルカンおよびフッ化エーテル類を冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物。

[Chemical Formula 4]

Lubricating oil composition for refrigerator which designates hydrofluoroalkane and fluoride ethers which consist of amide type compound which is displayed with (In above-mentioned general [III], R<sup>7</sup> is carbon number 1 to 20 hydrocarbon group, R' and R'' are carbon number 2 to 3 alkylene group, m and n is integer of 1 to 10. ) as refrigerant.

【請求項3】 前記グリシジル系化合物が芳香族カルボン酸グリシジルエステルである請求項1または2記載の冷凍機用潤滑油組成物。

[Claim 3] Lubricating oil composition for refrigerator which is stated in Claim 1 or 2 where the aforementioned glycidyl compound is aromatic carboxylic acid glycidyl ester.

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、冷凍機用潤滑油組成物に関するものであり、さらに詳しくは、エステル系化合物を基油とする合成系潤滑油であって、潤滑性および化学的安定性の両性能に優れた冷凍機用潤滑油組成物、特にハイドロフルオロアルカンまたはフッ化エーテル類を冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、冷凍冷蔵庫およびカークーラー等の冷媒としてR11(CFC13)、R12(CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)、R123(CF<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>)、R22(CHClF<sub>2</sub>)等の塩素含有冷媒が使用されてきたが、環境保全の必要性から非塩素含有冷媒の開発が急務となり、R134a(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F)、R32(RH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、R125(CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)等の非塩素系フッ素含有冷媒が提案されている。しかしながら、これらの冷媒に対して鉱油系潤滑油は相溶性に欠けるという問題があり、このためこれらの冷媒と相溶性のよいエステル系化合物が着目され、エステル系化合物を基油とする冷凍機用潤滑油が種々提案されるに至っている。例えば、特開平4-72390号公報にはヒンダードボリオールエステルが冷凍機油として開示され、また、電気冷蔵庫等ではペンタエリスリトールエステル系冷凍機油が実用化されている。しかし、エステル系潤滑油は、エステル自体が耐摩耗性に難点があり、冷凍機の摺動部材の摩耗が激しいという問題がある。さらに、新たに提案されているハイドロフルオロアルカン系冷媒は従来の塩素含有冷媒とは相違し、その分子中に塩素原子を有しないので摩耗防止剤的な作用が非常に小さいという問題も提起されている。従って、耐摩耗性を改善するため、従来からトリクレジルホスフェート、トルフェニルホスファイト等のリン系添加剤が用いられ、また、特開平5-17794号公報には、リン系添加剤としてホスフェート、ホスファイト、ジホスファイトが開示されている。

【0003】しかしながら、従来の種々の開発にも拘らず現状においてエステル系化合物を基油とする冷凍機用潤滑油としてはさらに耐摩耗性を改善し、併せて化学的安定性（耐加水分解性）の両性能を充足することが要求されている。

## [Description of the Invention]

## [0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding lubricating oil composition for refrigerator, furthermore details being a synthetic lubricating oil which designates ester type compound as base oil, the lubricating oil composition for refrigerator which is superior in both properties of lubricity and the chemical stability, are something regarding lubricating oil composition for refrigerator which designates especially hydrofluoroalkane or fluoride ethers as coolant.

## [0002]

[Prior Art] Until recently, R11(CFC13), R12(CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), R123(CF<sub>3</sub>CHCl<sub>2</sub>) and R22(CHClF<sub>2</sub>) or other chlorine-containing refrigerant were used as frozen refrigerator and car air conditioner or other refrigerant, but development of chlorineless refrigerant becomes urgent business from necessity of preservation of environment, R134a(CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F), the R32(RH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) and R125(CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) or other nonchlorine type fluorine containing refrigerant are proposed. But, as for mineral oil type lubricating oil there is a problem that vis-a-vis these refrigerant, is lacking in compatibility, because of this these refrigerant and ester type compound where the compatibility is good are paid attention, lubricating oil for refrigerator which designates ester type compound as base oil various being proposed has reached the point of hindered polyol ester it is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-72390 disclosure, as refrigeration oil in addition, with the electric refrigerator etc pentaerythritol ester type refrigeration oil is utilized. But, as for ester type lubricating oil, ester itself is a difficulty in abrasion resistance, there is a problem that wear of rubbing member of refrigerator is extreme. Furthermore, hydrofluoroalkane refrigerant which is proposed anew to differ with the conventional chlorine-containing refrigerant, because it does not possess chlorine atom in molecule, also the problem that is raised wear preventing agent action is very small. Therefore, in order to improve abrasion resistance, from it can use the tricresyl phosphate and Torr phenyl phosphate or other phosphorus type additive until recently, in addition, phosphate, the phosphate and di phosphate are disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-17794 disclosure as phosphorus type additive.

[0003] But, in spite of conventional various development as lubricating oil for refrigerator which designates ester type compound as base oil in present state furthermore abrasion resistance is improved, it is required that together both properties of chemical stability (hydrolysis resistance) is sufficient.

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、上記のような冷凍機用潤滑油の開発状況に鑑み、エスチル系化合物を基油とし、耐摩耗性、すなわち、潤滑性と共に化学的安定性に優れた潤滑油組成物、特に、R22 (CHClF<sub>2</sub>) 代替冷媒に対応した冷凍機用潤滑油組成物を提供することにある。

## [0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Therefore, as for problem of this invention, as description above you consider to development condition of lubricating oil for refrigerator, designate ester type compound as base oil, with abrasion resistance and namely, lubricity the lubricating oil composition which is superior in chemical stability, especially, it is to offer the lubricating oil composition for refrigerator which corresponds to R22(CHClF<sub>2</sub>) replacement coolant.

## 【0005】

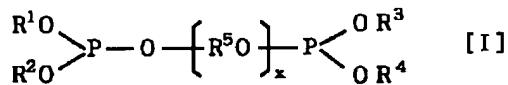
【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討を重ねた結果、エスチル系化合物を含有する基油に特定のジホスファイト系化合物およびグリシジル系化合物を配合することにより、潤滑性および化学的安定性の両性能を充足できることに着目し、また、ジホスファイト系化合物およびグリシジル系化合物にアミド系化合物を配合することにより、さらに潤滑性を向上させた冷凍機用潤滑油組成物が得られることを見い出した。本発明は、これらの知見に基いて完成に至ったものである。すなわち、本発明は、(a) エスチル系化合物を主成分とする基油、(b) 下記一般式 [I]

## [0005]

[Means to Solve the Problems] Then, As for these inventors, A bove-mentioned problem is solved for sake of, Of repeating diligent investigation as for result, You pay attention to being able to suffice both properties of lubricity and the chemical stability with specific di phosphite compound and combining glycidyl compound in the base oil which contains ester type compound, in addition, furthermore lubricity you discover fact that lubricating oil composition for refrigerator which improves is acquired by combining amide type compound to di phosphite compound and glycidyl compound. this invention is something which reaches to completion on basis of these knowledge. As for namely, this invention, designate (a) ester type compound as main component base oil and the (b) below-mentioned General Formula [I] which

## 【0006】

## 【化5】



(上記一般式 [I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでよく、各々、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、x は 1 ~ 20 の整数である。) で表されるリン系化合物 および (c) グリシジル系化合物とからなるハイドロフルオロアルカンまたはフッ化エーテル類を冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物に関するものであり、また、本発明によれば、(a) エスチル系化合物を主成分とする基油、(b) 下記一般式 [I]

## [0006]

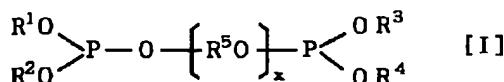
## [Chemical Formula 5]

It is something regarding lubricating oil composition for refrigerator which designates the hydrofluoroalkane or fluoride ethers which consists of phosphorus type compound and (c) glycidyl compound which are displayed with (In above-mentioned General Formula [I], R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> being the mutually same, or may be something which differs, each, it is a carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, R<sub>5</sub> is carbon number 2 to 4 alkylene group, x is integer of 1 to 20. ) as refrigerant, in addition, according to this invention, designate (a) ester type compound as main component base oil and (b) below-mentioned General Formula [I] which

## 【0007】

## [0007]

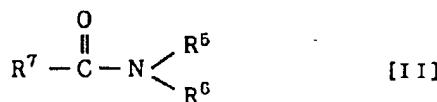
【化6】



(上記一般式 [I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、各々、炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、x は 1 ~ 20 の整数である。) で表されるリン系化合物 (c) グリシジル系化合物 および (d) 下記一般式 [II]

【0008】

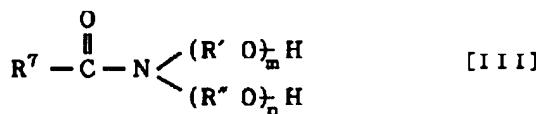
【化7】



(上記一般式 [II]において、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、R<sup>7</sup> は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。) で表されるアミド系化合物 および/または下記一般式 [III]

【0009】

【化8】



(上記一般式 [III]において、R<sup>7</sup> は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、R' および R'' は同一でもまたは異なるものでもよく炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基であり、m および n は 1 ~ 10 の整数である。) で表されるアミド系化合物とからなるハイドロフルオロアルカンまたはフッ化エーテルを冷媒とする冷凍機用潤滑油組成物を提供することができる。

【0010】さらに、本発明の好ましい実施の態様として、

(a) ポリオールエステルおよび/またはジカルボン酸エステルを主成分とする基油、(b) 下記一般式 [I]

[Chemical Formula 6]

Are displayed with (In above-mentioned General Formula [I], R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> also or being mutually same it may be something which differs, each, it is a carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, R<sub>5</sub> is carbon number 2 to 4 alkylene group, x is integer of the 1 to 20. ) phosphorus type compound (c) glycidyl compound and (d) below-mentioned General Formula [II] which

[0008]

[Chemical Formula 7]

Is displayed with (In above-mentioned General Formula [II], R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> also or being mutually same it may be something which differs, it is a carbon number 1 to 20 hydrocarbon group, R<sub>7</sub> is the carbon number 1 to 20 hydrocarbon group. ) amide type compound and/or below-mentioned General Formula [III] which

[0009]

[Chemical Formula 8]

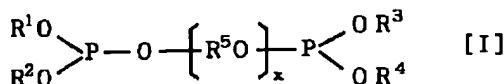
Lubricating oil composition for refrigerator which designates hydrofluoroalkane or fluoride ether which consists of amide type compound which is displayed with (In above-mentioned General Formula [III], R<sub>7</sub> is carbon number 1 to 20 hydrocarbon group, R' and the R'' also or those which differ may be being same it is a carbon number 2 to 3 alkylene group, m and n is integer of 1 to 10. ) as coolant can be offered.

[0010] Furthermore, as embodiment of execution where this invention is desirable,

Designate (a) polyol ester and/or dicarboxylic acid ester as main component base oil and (b) below-mentioned General Formula

[0011]

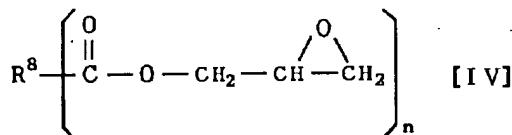
[化9]



(上記一般式 [1]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は互いに同一でもまたは異なるものでもよく、各々、炭素数 1～30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、x は 1～20 の整数である。) で表されるリン系化合物 および (c) 次の一般式 [IV]

[0012]

【化 10】



(上記一般式 [1V]において、R<sup>8</sup>は、炭素数6～20の芳香族系炭化水素基であり、nは1または2の整数である。)で表される芳香族カルボン酸グリシルエステルからなる冷凍機用潤滑油組成物、

(a) エステル系化合物を主成分とする基油に、組成物全重量基準で、(b) 上記一般式 [I] で表されるリン系化合物 0.01 重量%~10 重量% (c) グリシル系化合物 0.1 重量%~20 重量% (d) 上記一般式 [II] で表されるアミド系化合物および／または上記一般式 [III] で表されるアミド系化合物 0.01 重量%~10 重量%を配合してなる冷凍機用潤滑油組成物を提供することができる。

【0013】本発明の特異性は、エステル系基油に特定の化学構造を有するジホスファイト系化合物とグリシジル系化合物とを併用することにより、耐摩耗性が改善され化学的安定性に優れ、R22 (CHClF<sub>2</sub>) 代替冷媒に対応可能な冷凍機用潤滑油組成物が得られること見い出した点にある。

【0014】以下、本発明について、さらに詳細に説明

[I] which

[0011]

### [Chemical Formula 9]

Phosphorus type compound which is displayed with (In above -mentioned General Formula [I], R1, R2 and R3 and R4 also being mutually same it may be something which differs, each, it is a carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, R5 is carbon number 2 to 4 alkylene group, x is integer of the 1 to 20. ) and (c) following General Formula [IV]

[0012]

### [Chemical Formula 10]

Lubricating oil composition for refrigerator which consists of a aromatic carboxylic acid glycidyl ester which is displayed with (In above-mentioned General Formula [IV], R<sub>8</sub> is carbon number 6 to 20 aromatic type hydrocarbon group, n is the integer of 1 or 2. ).

In base oil which designates (a) ester type compound as main component, with the composition total weight reference, combining amide type compound 0.0 1 wt% to 10 weight% which is displayed with amide type compound and/or above-mentioned General Formula [III] which is displayed with phosphorus type compound 0.0 1 wt% to 10 weight% (c) glycidyl compound 0.1 weight% to 20 weight% (d) above-mentioned General Formula [II] which is displayed with (b) above-mentioned General Formula [I] it can offer lubricating oil composition for refrigerator which becomes.

[0013] As for idiosyncrasy of this invention, abrasion resistance is improved by jointly using with di phosphite compound and glycidyl compound which possess specific chemical structure in the ester type base oil, is superior in chemical stability, lubricating oil composition for respondable refrigerator being acquired to R22(CHClF<sub>2</sub>) replacement coolant you have discovered there is a point.

[0014] Below, concerning this invention, furthermore you expl

する。

【0015】先ず、本発明の潤滑油組成物を冷凍機油組成物として使用する場合の対象とするハイドロフルオロアルカン系冷媒としては、ジフルオロメタン（R32）、トリフルオロメタン（R23）、1,1,2,2-テトラフルオロエタン（R134）、ペンタフルオロエタン（R125）、1,1,1,2-テトラフルオロエタン（R134a）、1,1,2-トリフルオロエタン（R143）、1,1,1-トリフルオロエタン（R143a）、1,1-ジフルオロエタン（R152a）のいずれか一種または二種以上の混合冷媒を挙げることができる。例えば、R22代替の混合冷媒の場合、R32/R125=60/40（重量%。以下同じ。）、R32/R134a=30/70、R32/R125/R134a=10/70/20、R32/R125/R134a/R290=20/55/20/5、R32/R125/R134a=30/10/60、R125/R143a=45/55とR125/R143a/R134a=40/45/15等を用いることができる。

【0016】フッ化エーテル系冷媒としては、例えば、フッ化ジアルキルエーテル、特に、フッ化ジメチルエーテル、具体的にはフルオロジメチルエーテル（E161）、1,2-ジフルオロジメチルエーテル（E152）、1,1-ジフルオロジメチルエーテル（E152a）、1,1,2-トリフルオロジメチルエーテル（E143）、1,1,1-トリフルオロジメチルエーテル（E143a）、1,1,2-テトラフルオロジメチルエーテル（E134）、1,1,1,2-テトラフルオロジメチルエーテル（E134a）、1,1,1,2-ペンタフルオロジメチルエーテル（E125）、ヘキサフルオロジメチルエーテル（E116）等の一種または二種以上を混合した冷媒を挙げることができる。また、これらのフッ化エーテル類をハイドロフルオロアルカンと混合して使用することもできる。

【0017】本発明の潤滑油組成物に用いられる基油の主成分であるエステル系化合物は、R22代替冷媒との相溶性に優れるものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ポリオールエステル、ジカルボン酸エステル等の多価アルコールと脂肪酸とのエステル、多価カルボン酸とアルコールとのエステル等を用いることができる。

【0018】多価アルコールとしては2-エチル-2-ブチルプロパン-1,3ジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリトリメチロールプロパン、テトラトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、テトラペンタエリスリトール、ペンタペンタエリスリトール等が挙げられ、その一種または二種以上が用いられる。これらのうち

ain in detail.

[0015] First, any one kind of difluoromethane (R32), trifluoro methane (R23), 1,1,2,2 - tetrafluoroethane (R134), pentafluoroethane (R125), 1,1,1,2 - tetrafluoroethane (R134a), 1,1,2 - trifluoroethane (R143), 1,1,1 - trifluoroethane (R143a) and 1,1-di fluoroethane (R152a) or mixed coolant of 2 kinds or more can be listed as refrigerator oil composition the lubricating oil composition of this invention as hydrofluoroalkane coolant which is made object when you use. In case of mixed coolant of for example R22 substitution, R32/R125=60/40 ( weight% . Same below . ), R32/R134a=30/70, the R32/R125/R134a=10/70/20, R32/R125/R134a/R290=20/55/20/5, R32/R125/R134a=30/10/60, R125/R143a=45/55 and R125/R143a/R134a=40/45/15 etc can be used.

[0016] As fluoride ether refrigerant, for example fluoride dialkyl ether, especially, fluoride dimethyl ether, concretely refrigerant which mixes fluoro dimethyl ether (E161), 1,2-di fluoro dimethyl ether (E152), 1,1-di fluoro dimethyl ether (E152a), 1,1,2 - trifluoro dimethyl ether (E143), 1,1,1 - trifluoro dimethyl ether (E143a), the 1,1,2,2 - tetrafluoro dimethyl ether (E134), 1,1,1,2 - tetrafluoro dimethyl ether (E134a), 1,1,1,2,2 - penta fluoro dimethyl ether (E125) and hexafluoro dimethyl ether (E116) or other one, two or more kinds can be listed. In addition, mixing these fluoride ethers with hydrofluoroalkane, it can also use.

[0017] Ester type compound which is a main component of base oil which is used for lubricating oil composition of the this invention if it is something which is superior in compatibility of the R22 replacement coolant, is not something which especially is limited. ester of for example polyol ester, dicarboxylic acid ester or other polyhydric alcohol and aliphatic acid, polybasic carboxylic acid and the ester etc of alcohol can be used.

[0018] 2 - ethyl - 2 - butyl propane - 1,3 diol, you can list trimethylol ethane, trimethylolpropane, ditrimethylolpropane, the tri trimethylolpropane, tetra trimethylolpropane, pentaerythritol, dipentaerythritol, tri pentaerythritol, tetra pentaerythritol and the penta pentaerythritol etc as polyhydric alcohol, can use one, two or more kinds. Among these, desirable polyhydric alcohol is carbon number 5 to 10 hindered alcohol, especially are pentaerythritol and dipentaerythritol

、好ましい多価アルコールは炭素数5～10のヒンダードアルコールであり、特にペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールが好適である。

【0019】脂肪酸としては、炭素数4～10の直鎖状または分歧状脂肪酸が用いられる。直鎖状脂肪酸としては、例えば、n-ブタン酸、n-ペントン酸、n-ヘキサン酸、n-ヘプタン酸、n-オクタン酸、n-ノナン酸、n-デカン酸等が挙げられ、その一種または二種以上が用いられる。また、分歧状脂肪酸としては、例えば、2-メチルブタン酸、2-メチルブタン酸、3-メチルブタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2, 2-ジメチルブタン酸、2-エチルペントン酸、2, 2-ジメチルペントン酸、2-エチル-2-メチルブタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-エチルヘキサン酸、2-プロピルペントン酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2-エチル-2-メチルペントン酸、2-メチルオクタン酸、2, 2-ジメチルヘプタン酸、2-エチルヘプタン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルノナン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、2-エチルオクタン酸の分歧状脂肪酸が挙げられ、その一種または二種以上が用いられる。好ましい脂肪酸は、炭素数4～10のものであり、特に6～9のものが好ましい。

【0020】本発明のポリオールエステルの具体例を例示すると次の如くである（以下、ネオペンチルグリコールをNPG、トリメチロールプロパンをTMP、ペンタエリスリトールをPEと略記する。）。

【0021】すなわち、NPG・ジ(n-ブタノエート)、NPG・ジ(2-メチルブロパノエート)、NPG・ジ(n-ペントノエート)、NPG・ジ(2-メチルブタノエート)、NPG・ジ(n-ヘキサノエート)、NPG・ジ(2-エチルブタノエート)、NPG・ジ(3-エチルブタノエート)、NPG・ジ(n-ヘプタノエート)、NPG・ジ(2-エチルペントノエート)、NPG・ジ(n-オクタノエート)、NPG・ジ(2-エチルヘキサノエート)、NPG・ジ(n-ノナエート)、NPG・ジ(イソノナエート)、NPG・ジ(n-デカノエート)、NPG・ジ[混合(n-ヘキサノエート、n-ブタノエート)]、NPG・ジ[混合(n-ヘキサノエート、n-ペントノエート)]、NPG・ジ[混合(n-ブタノエート、n-ヘプタノエート)]、TMP・トリ(n-ブタノエート)、TMP・トリ(2-メチルブロパノエート)、TMP・トリ(n-ペントノエート)、TMP・トリ(2-メチルブタノエート)、TMP・トリ(3-エチルブタノエート)、TMP・トリ(n-ヘプタノエート)、TMP・トリ(2-エチルペントノエート)、TMP・トリ(n-オクタノエート)、TMP・トリ(2-エチルヘキサノエート)、TMP・トリ(n-ノ

ideal.

[0019] As aliphatic acid, it can use carbon number 4 to 10 straight or branched aliphatic acid. As straight chain aliphatic acid, you can list for example n - butanoic acid , n - pentanoic acid , n-hexanoic acid , n - heptanoic acid , the n-octanoic acid , n - nonanoic acid and n - decanoic acid, etc can use one, two or more kinds. In addition, for example 2 - methylpropanoic acid , 2 - methylbutane acid , 3 - methylbutane acid , 2,2-di methylpropanoic acid , 2 - ethyl butanoic acid , the 2,2-di methylbutane acid , 2,3-di methylbutane acid , 2 - ethyl pentanoic acid , 2,2-di methylpentane acid and 2 - ethyl - 2 - methylbutane acid , the 3 - methyl hexanoic acid , 2 - methyl heptanoic acid , 2 - ethyl hexanoic acid , 2 - propyl pentanoic acid , 2,2-di methyl hexanoic acid and 2 - ethyl - 2 - methylpentane acid , you can list branched aliphatic acid of 2 - methyl octanoic acid , 2,2-di methyl heptanoic acid , 2 - ethylheptanoic acid , the 3,5,5 - trimethyl hexanoic acid , 2 - methyl nonanoic acid , 2,2-di methyl octanoic acid , 2 - methyl nonanoic acid and 2 - ethyl octanoic acid as branched aliphatic acid, can use one, two or more kinds. Desirable aliphatic acid is carbon number 4 to 10 ones, those of especially 6 to 9 are desirable.

[0020] When embodiment of polyol ester of this invention is illustrated, as though it is following, is, (Below , neopentyl glycol NPG and trimethylolpropane TMP and the pentaerythritol are briefly described PE ).

[0021] Namely, NPG \* di (n - butanoate), NPG \* di (2 - methyl propanoate), NPG \* di (n - pentanoate), NPG \* di (2 - methyl butanoate), NPG \* di (n - hexanoate), NPG \* di (2 - ethyl butanoate), NPG \* di (3 - ethyl butanoate), NPG \* di (n - heptanoate), NPG \* di (2 - ethyl pentanoate), NPG \* di (n - octanoate), NPG \* di (2 - ethyl hexanoate), NPG \* di (n - nonanoate - jp7) , NPG \* di (iso nonanoate - jp7) , NPG \* di (n - decanoate), NPG \* di [ mixture (n - hexanoate , n - butanoate) ], NPG \* di [ mixture (n - hexanoate , n - pentanoate) ], NPG \* di [ mixture (n - butanoate , n - heptanoate) ], TMP \* tri (n - butanoate), TMP \* tri (2 - methyl propanoate), TMP \* tri (n - pentanoate), TMP \* tri (2 - methyl butanoate), TMP \* tri (n - hexanoate), TMP \* tri (3 - ethyl butanoate), TMP \* tri (n - heptanoate), TMP \* tri (2 - ethyl pentanoate), TMP \* tri (n - octanoate), TMP \* tri (2 - ethyl hexanoate), TMP \* tri (n - nonanoate - jp7) , TMP \* tri (iso nonanoate - jp7) , TMP \* tri (n - decanoate), TMP \* tri (isodecanoate), TMP \* tri [ mixture (n - butanoate , n - hexanoate) ], PE \* tetra (n - butanoate), PE \* tetra (2 - methyl propanoate), PE \* tetra (n - pentanoate), PE \* tetra (2 - methyl butanoate), PE \* tetra (2 - methyl butanoate), PE \* tetra (2,2-di methyl propanoate), PE \* tetra (n - hexanoate), PE \* tetra (2 - ethyl butanoate), PE \*

ナネート)、TMP・トリ(イソノナネート)、TMP・トリ(n-デカノエート)、TMP・トリ(イソデカノエート)、TMP・トリ[混合(n-ブタノエート、n-ヘキサノエート)]、PE・テトラ(n-ブタノエート)、PE・テトラ(2-メチルプロパンオエート)、PE・テトラ(n-ペンタノエート)、PE・テトラ(2-メチルブタノエート)、PE・テトラ(2-エチルブタノエート)、PE・テトラ(2-エチルペンタノエート)、PE・テトラ(n-オクタノエート)、PE・テトラ(2-エチルヘキサノエート)、PE・テトラ(n-ノナネート)、PE・テトラ(イソノナエート)、PE・テトラ(n-デカノエート)、PE・テトラ(イソデカノエート)、PE・テトラ[混合(n-ペンタノエート、イソペンタノエート、n-ヘキサノエート、n-ブタノエート)]、PE・テトラ[混合(n-ペンタノエート、イソペンタノエート、n-ヘブタノエート、n-ノナエート)]、その他PEと炭素数が4～10の直鎖状及び分岐状脂肪酸を含有する混合物とのエステル等を例示することができる。本発明によれば、ポリオールエステルとして、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールと炭素数4～12の脂肪酸とのエステル、特に、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールと炭素数4～10の脂肪酸とのエステル、すなわち、PE・テトラ(n-ブタノエート)、PE・テトラ(n-ペンタノエート)、PE・テトラ(n-ヘキサノエート)、PE・テトラ(2-エチルヘキサノエート)、PE・テトラ(n-ノナエート)、PE・テトラ(3,5,5-トリメチルヘキサノエート)、DPE・ヘキサ(n-ブタノエート)、DPE・ヘキサ(n-ヘキサノエート)DPE・ヘキサ(n-ヘキサノエート)およびこれらの混合物またはジペンタエリスリトールと混合脂肪酸とのエステル等が好ましい。

【0022】また、置換基を有する脂肪酸をポリオールエステルを構成する脂肪酸として使用することができ、例えば、ヒドロキシアルカン酸、具体的には、ヒドロキシイン酪酸、ヒドロキシピバリン酸、ヒドロキシオクタン酸等を挙げることができ、ヒドロキシアルカン酸と多価アルコールとのエステル化反応により得られたヒドロキシアルカン酸ポリオールエステル、すなわち、モノエステル、ジエステル、ポリエステルおよびこれらの混合物を用いることができる。特に、ヒドロキシピバリン酸ポリオールエステルが好ましい。

【0023】本発明の潤滑油組成物に用いられる必須の添加剤としてのリン系化合物、特にジホスファイトは一般式【I】

【0024】

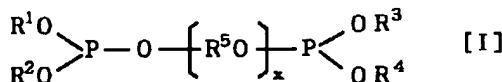
tetra(2,2-di methyl butanoate), PE \* tetra (n - heptanoate), PE \* tetra (2 - ethyl pentanoate), PE \* tetra (n - octanoate), PE \* tetra (2 - ethyl hexanoate), PE \* tetra (n - nona ネ - jp7) , PE \* tetra (iso nona ネ - jp7) , PE \* tetra (n - decanoate), PE \* tetra (isodecanoate) and PE \* tetra [mixture (n - pentanoate , iso pentanoate , n - hexanoate and n - butanoate )], PE \* tetra [ mixed (n - pentanoate , iso pentanoate , n - heptanoate and n - nona ネ - jp7) ], in addition ester etc of PE and carbon number can illustrate straight chain of 4 to 10 and the blend which contains branched aliphatic acid. According to this invention, as polyol ester, ester of pentaerythritol or the dipentaerythritol and carbon number 4 to 12 aliphatic acid, especially, ester of pentaerythritol or dipentaerythritol and carbon number 4 to 10 aliphatic acid, namely, PE \* tetra (n - butanoate), PE \* tetra (n - pentanoate), PE \* tetra (n - hexanoate) and PE \* tetra (the 2 - ethyl hexanoate and PE \* tetra (n - nona ネ - jp7) , PE \* tetra (3,5,5 - trimethyl hexanoate), the DPE \* hexa (n - butanoate), DPE \* hexa (n - pentanoate) DPE \* hexa (n - hexanoate) and these blend or dipentaerythritol and ester etc of the mixed fatty acid are desirable.

[0022] In addition, with esterification reaction of hydroxy alkanoic acid and polyhydric alcohol it acquires the hydroxy alkanoic acid polyol ester, namely, monoester, diester, polyester and these mixture where it can use aliphatic acid which possesses substituent for example hydroxy alkanoic acid, concretely, list the hydroxy isobutyric acid, hydroxypivalic acid and hydroxyoctanoic acid etc can, as aliphatic acid which forms the polyol ester, can be used. Especially, hydroxypivalic acid polyol ester is desirable.

[0023] As for phosphorus type compound and especially di phosphite as necessary additive which is used for lubricating oil composition of this invention General Formula [I]

[0024]

## 【化11】



で表される。上記一般式 [I]において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は炭素数 1～30 の炭化水素基であり、R<sup>5</sup> は炭素数 2～4 のアルキレン基であり、各々、互いに同一でもまたは異なるものでもよく、x は 1～20 を示す。

【0025】上記の炭化水素基としては、炭素数 1～30、好ましくは炭素数 6～20 の直鎖状または分岐状アルキル基、例えば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、オレイル基またはこれらの分岐状アルキル基等を挙げることができ、また、炭素数 6～30、好ましくは炭素数 6～20 のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ノニルフェニル基、ドデシルフェニル基等を挙げることができ、さらに、炭素数 3～30 のシクロアルキル基、好ましくは炭素数 5～15 のシクロアルキル基、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、トリメチルシクロペンチル基等を挙げることができる。アリール基には炭素数 1～24 のアルキル基が結合したものでもよい。上記一般式 [I] で表されるリン系化合物の好ましい具体例としては、テトラトリデシルジエチレングリコールジホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト等を例示することができる。

【0026】上記一般式 [I] で表されるリン系化合物は、有効量配合すればよく、基油に対し潤滑油組成物全重量基準で、0.01 重量%～10 重量%、特に 0.5 重量%～5 重量% 配合することが好ましい。

【0027】本発明の潤滑油組成物に用いられる第二の必須添加剤成分グリシジル系化合物は、酸捕捉剤の機能を有するものであり、グリシジルエステル系化合物およびグリシジルエーテル系化合物を挙げることができる。グリシジルエステル系化合物として、脂肪族カルボン酸グリシジルエステル、芳香族カルボン酸グリシジルエステル等を用いることができる。特に、芳香族カルボン酸グリシジルエステルが好ましく、下記一般式 [IV]

## [Chemical Formula 11]

So it is displayed. In above-mentioned General Formula [I], R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> the R<sub>5</sub> each, also or are possible to be carbon number 1 to 30 hydrocarbon group, be carbon number 2 to 4 alkylene group, being the mutually same to be something which differs, x shows the 1 to 20.

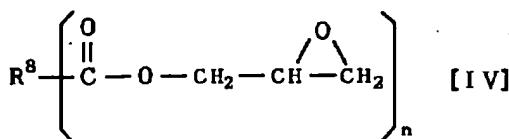
[0025] As above-mentioned hydrocarbon group, carbon number 1 to 30, preferably carbon number 6 to 20 straight or branched alkyl group, for example hexyl group, heptyl group, octyl group, nonyl group, decyl group, undecyl group, dodecyl group, It can list tridecyl group, tetradecyl group, pentadecyl group, hexadecyl group, heptadecyl group, the octadecyl group, nonadecyl group, eicosyl group and oleyl group or these branched alkyl group, etc in addition, list carbon number 6 to 30, preferably carbon number 6 to 20 aryl group, for example phenyl group, tolyl group, xylyl group, the nonyl phenyl group and dodecyl phenyl group etc it can, furthermore, carbon number 3 to 30 cycloalkyl group, preferably carbon number 5 to 15 cycloalkyl group, the for example cyclopentyl group, cyclohexyl group, cycloheptyl group, cyclooctyl group and trimethyl cyclopentyl group etc can list. It is possible to aryl group to be something which carbon number 1 to 24 alkyl group connects. It is possible to illustrate tetra tridecyl diethylene glycol di phosphite and tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite etc as embodiment where phosphorus type compound which is displayed with above-mentioned General Formula [I] is desirable.

[0026] If effective amount it should have combined phosphorus type compound which is displayed with the above-mentioned General Formula [I], with lubricating oil composition total weight reference, 0.01 wt% to 10 weight% and the especially 0.5 weight% to 5 weight% it is desirable vis-a-vis base oil to combine.

[0027] Second necessary additive component glycidyl compound which is used for lubricating oil composition of the this invention is something which possesses function of acid scavenger, the glycidyl ester type compound and glycidyl ether compound can be listed. As glycidyl ester type compound, aliphatic carboxylic acid glycidyl ester and aromatic carboxylic acid glycidyl ester etc can be used. Especially, aromatic carboxylic acid glycidyl ester to be desirable, below-mentioned General Formula [IV]

【0028】

【化12】



で表される。上記一般式【IV】において、 $\text{R}^8$  は炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、 $n$  は、1 または 2 の整数である。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができ、アリール基には炭素数 1 ~ 8 のアルキル基が結合されていてもよい。

【0029】具体的には、フェニルグリシジルエステル、アルキルフェニルグリシジルエステル、ナフチルグリシジルエステル、アルキルナフチルグリシジルエステル等を用いることができる。アルキルフェニルグリシジルエステルまたはアルキルナフチルグリシジルエステルとしては、炭素数 1 ~ 13 の直鎖状または分岐状アルキル基を 1 個 ~ 3 個有するもの、特に、炭素数 4 ~ 10 の直鎖状アルキル基を 1 個有するもの、例えば、ブチルフェニルグリシジルエステル、ペンチルフェニルグリシジルエステル、ヘキシルフェニルグリシジルエステル、ヘプチルフェニルグリシジルエステル、オクチルフェニルグリシジルエステル、ノニルフェニルグリシジルエステル、デシルフェニルグリシジルエステル等を例示することができる。特に、安息香酸グリシジルエステル、テレフタル酸グリシジルエステル、オルトフタル酸グリシジルエステル、アルキル化安息香酸グリシジルエステル等が好ましい。これらの芳香族カルボン酸グリシジルエステルは上記のハイドロフルオロアルカン系冷媒、フッ化エーテル系冷媒との相溶性に優れ、また、酸、水との反応性が高く、加水分解安定性の維持に寄与することができる。

【0030】グリシジルエーテル系化合物としては、例えば、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル等を挙げることができる。アルキルフェニルグリシジルエーテルとしては炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状アルキル基を 1 個 ~ 5 個有するものが用いられる。

【0031】上記のグリシジル系化合物、特に、芳香族カルボン酸グリシジルエステルまたは、フェニルグリシジルエーテルの配合量としては、基油に対し、潤滑油組成物重量基準で、0.1 重量% ~ 20 重量%、好ましくは、0.5 重量% ~ 5 重量% の割合が有効である。配合量が 0.1 重量% に満たないと添加効果が十分得られず、一方 20 重量% を超えると引火点の低下等の問題が生ずる。

[0028]

[Chemical Formula 12]

So it is displayed. In above-mentioned General Formula [IV],  $\text{R}^8$  is carbon number 6 to 20 aryl group,  $n$  is the integer of 1 or 2. As aryl group, it can list phenyl group, tolyl group, xylyl group, biphenyl group and naphthyl group etc, carbon number 1 to 8 alkyl group may be connected by aryl group.

[0029] Concretely, phenyl glycidyl ester, alkyl phenyl glycidyl ester, naphthyl glycidyl ester and alkyl naphthyl glycidyl ester etc can be used. As alkyl phenyl glycidyl ester or alkyl naphthyl glycidyl ester, those which 1 to 3 it possesses the straight or branched alkyl group of carbon number 1 to 13. Especially, those which 1 it possesses carbon number 4 to 10 straight chain alkyl group. It is possible to illustrate for example butyl phenyl glycidyl ester, pentyl phenyl glycidyl ester, hexyl phenyl glycidyl ester, the heptyl phenyl glycidyl ester, octyl phenyl glycidyl ester, nonyl phenyl glycidyl ester and decyl phenyl glycidyl ester etc. Especially, benzoic acid glycidyl ester, terephthalic acid glycidyl ester, orthophthalic acid glycidyl ester and alkylation benzoic acid glycidyl ester etc are desirable. These aromatic carboxylic acid glycidyl ester above-mentioned hydrofluoroalkane refrigerant, are superior in compatibility of fluoride ether refrigerant, in addition, reactivity of acid and water is high, can contribute to maintenance of hydrolytic stability.

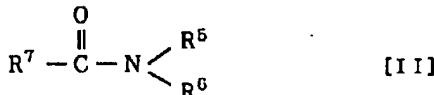
[0030] As glycidyl ether compound, for example phenyl glycidyl ether and alkyl phenyl glycidyl ether etc can be listed. Those which 1 to 5 it possesses carbon number 1 to 20 straight or branched alkyl group can use as alkyl phenyl glycidyl ether.

[0031] Above-mentioned glycidyl compound, especially, as compounded amount of aromatic carboxylic acid glycidyl ester or phenyl glycidyl ether, with lubricating oil composition weight basis, ratio of 0.1 weight% to 20 weight%, preferably and the 0.5 weight% to 5 weight% is effective vis-a-vis base oil. Unless compounded amount is full in 0.1 weight%, addition effect is not acquired thoroughly, when it exceeds 20 weight% on one hand, decrease or other problem of the flash point occurs.

【0032】本発明の潤滑油組成物には、上記のリン系化合物およびグリシジル系化合物の必須成分のほかにアミド系化合物を配合することにより潤滑油組成物の耐摩耗性をさらに改善することができる。アミド系化合物としては、下記一般式【II】または下記一般式【III】で表される化合物を用いることができる。

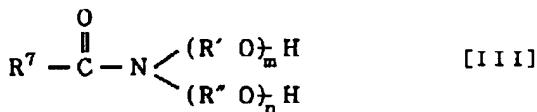
【0033】

【化13】



【0034】

【化14】



上記一般式【II】において、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、互いに同一でもまたは異なってもよい。炭化水素基は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状アルキル基；炭素数 2 ~ 20 の直鎖状または分岐状アルケニル基；炭素数 6 ~ 20 のアリール基；アルキルアリール基またはアリールアルキル基である。 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は好ましくは水素原子、炭素数 2 ~ 8 のアルキル基、炭素数 8 ~ 14 のシクロアルキル基、炭素数 8 ~ 14 のアルキルアリール基であり、 $\text{R}^7$  は好ましくは炭素数 6 ~ 18 の直鎖状または分岐状アルキル基またはアルケニル基、炭素数 12 ~ 20 のシクロアルキル基または炭素数 12 ~ 24 のアルキルアリール基である。また、上記一般式【III】において、 $\text{R}^7$  は、一般式【II】の  $\text{R}^7$  と同一のものでよい。 $\text{R}'$  および  $\text{R}''$  は炭素数 2 ~ 3 のアルキレン基であり、 $m$  および  $n$  は 1 ~ 10 の整数である。このようなアミド系化合物の具体例として、例えば、オレイルアミド、ラウリルアミド等を挙げることができる。

【0035】アミド系化合物は、基油に対し、潤滑油組成物全重量基準で 0.01 重量% ~ 10 重量%、好ましくは、0.1 重量% ~ 1 重量% の割合で配合することができる。なお、アミド系化合物の配合量は、上記一般式【II】および【III】の化合物を併用する場合はその合計量とする。

[0032] Abrasion resistance of lubricating oil composition further can be improved in lubricating oil composition of this invention with above-mentioned phosphorus type compound and combining amide type compound to other than essential ingredient of glycidyl compound. As amide type compound, compound which is displayed with below-mentioned General Formula [II] or below-mentioned General Formula [III] can be used.

[0033]

[Chemical Formula 13]

[0034]

[Chemical Formula 14]

In above-mentioned General Formula [II],  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  is hydrogen atom or carbon number 1 to 20 hydrocarbon group, is the same or and it is possible to differ. hydrocarbon group carbon number 1 to 20 straight or branched alkyl group ; carbon number 2 to 20 straight or branched alkenyl group ; carbon number 6 to 20 aryl group ; is alkyl aryl group or aryl alkyl group.  $\text{R}^5$  and  $\text{R}^6$  is preferably hydrogen atom, carbon number 2 to 8 alkyl group , carbon number 8 to 14 cycloalkyl group and carbon number 8 to 14 alkyl aryl group,  $\text{R}^7$  is cycloalkyl group or carbon number 12 to 24 alkyl aryl group of preferably carbon number 6 to 18 straight or branched alkyl group or alkenyl group and carbon number 12 to 20. In addition,  $\text{R}^7$  may be same ones as  $\text{R}^7$  of General Formula [II] in the above-mentioned General Formula [III].  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$  are carbon number 2 to 3 alkylene group,  $m$  and  $n$  is integer of 1 to 10. As embodiment of this kind of amide type compound, for example oleyl amide and lauryl amide etc can be listed.

[0035] With lubricating oil composition total weight reference it can combine amide type compound, at ratio of 0.01 wt% to 10 weight%, the preferably and 0.1 weight% to 1 wt% vis-a-vis base oil. Furthermore, compounded amount of amide type compound, when the above-mentioned General Formula [II] and compound of [III] is jointly used, makes the total

【0036】本発明の冷凍機用潤滑油組成物には、上記の添加剤のほか、他の添加剤、例えば、耐摩擦剤、酸化防止剤、金属不活性化剤、消泡剤等を配合することができる。

【0037】耐摩耗剤としては、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル、チオリン酸エステル、チオ亜リン酸エステル等のリン系化合物が用いられる。リン酸エステルとして、トリブチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、およびトリオクチルホスフェートのほかトリアリールホスフェート、例えば、ベンジルジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、エチルジフェニルホスフェート、ジブチルフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート等を例示することができる。また、亜リン酸エステルとしては、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、ベンジルジフェニルホスファイト、エチルジフェニルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト等を挙げることができる。これらのリン系化合物は、基油に対して0.05重量%～10重量%の割合で使用することができる。

【0038】酸化防止剤としては、例えばジ（アルキルフェニル）アミン、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミン、アルキルジフェニルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、N、N'-ジナフチル- $p$ -フェニレンジアミン、アクリジン、N-メチルフェノチアジン、N-エチルフェノチアジン、ジビルジルアミン、ジフェニルアミン、フェノールアミン、2,6-ジ- $t$ -ブチル- $\alpha$ -ジメチルアミノパラクレゾール等のアミン系酸化防止剤、2,6-ジ- $t$ -ブチルパラクレゾール、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ- $t$ -ブチルフェノール）、2,6-ジ- $t$ -ブチル-4-N、N-ジメチルアミノメチルフェノール、2,6-ジ- $t$ -ブチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤を使用することができる。また上記の酸化防止剤は単独で使用してもよいが、二種以上組合せて使用することにより相乗効果を奏すようにして使用することもできる。酸化防止剤は、基油に対して0.001重量%～5重量%、好ましくは0.01重量%～2重量%の割合で配合することができる。

【0039】金属不活性化剤としては、例えばベンゾトリアゾール、トリアゾールおよびこれらの誘導体等を使用してもよく、これらは、基油に対して0.01重量%～1.0重量%の割合で配合することができる。

【0040】消泡剤としては、シリコーンを使用することができ、基油に対して0.0001～0.003重量%、好ましくは0.0001重量%～0.001重量%

amount.

[0036] Other than above-mentioned additive, other additive, for example rub resistance agent, the antioxidant, metal inactivator and foam inhibitor etc can be combined in lubricating oil composition for the refrigerator of this invention.

[0037] As antiwear additive, it can use for example phosphate ester, phosphite ester, thiophosphate ester and the thio phosphite ester or other phosphorus type compound. As phosphate ester, other triaryl phosphate of tributyl phosphate, tri hexyl phosphate, and trioctyl phosphate, it is possible to illustrate for example benzyl biphenyl phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, the ethyl biphenyl phosphate, dibutyl phenyl phosphate, cresyl biphenyl phosphate and dicresyl phenyl phosphate etc. In addition, triphenyl phosphite, tricresyl phosphite, benzyl diphenyl phosphite, ethyl diphenyl phosphite and cresyl biphenyl ~~jp7~~ staple fiber ~~jp7~~ etc can be listed as phosphite ester. You can use these phosphorus type compound, at ratio of 0.05 weight % to 10 weight % vis-a-vis base oil.

[0038] As antioxidant, for example di (alkyl phenyl) amine and phenyl- $\alpha$ -naphthyl amine, alkyl diphenylamine, N-nitroso diphenylamine, the phenothiazine, N and N-di naphthyl- $p$ -phenylenediamine, acridine, N-methyl phenothiazine, the N-ethyl phenothiazine, di building di amine, diphenylamine, phenol amine and 2,6-di- $t$ -butyl -di methylamino para cresol or other amine type antioxidant, 2,6-di- $t$ -butyl para cresol, 4,4'-methylene bis (2,6-di- $t$ -butyl phenol), 2,6-di- $t$ -butyl-4-N, it can also use N-di methylamino methyl phenol and 2,6-di- $t$ -butyl phenol or other phenol type antioxidant. In addition it is possible to use above-mentioned antioxidant with the alone, but 2 kinds or more combining, in order to possess synergistic effect by using it can also use. It can combine antioxidant, at ratio of 0.001 wt% to 5 weight % and preferably 0.01 wt% to 2 wt% vis-a-vis base oil.

[0039] As metal inactivator, it is possible to use for example benzotriazole, triazole and their derivative etc, these, vis-a-vis base oil at ratio of 0.01 wt% to 1.0 weight% it can combine.

[0040] As foam inhibitor, it can use silicone, vis-a-vis base oil at ratio of the 0.0001 to 0.003 wt% and preferably 0.0001 wt% to 0.001 wt% it can combine.

の割合で配合することができる。

【0041】本発明の潤滑油組成物を冷凍機油とし使用する場合は、当該潤滑油組成物100重量部に対し、ハイドロフルオロアルカン系冷媒、フッ化エーテル系冷媒またはこれらの混合冷媒1重量部～500重量部混合することにより冷凍機用流体組成物を提供する。

#### 【0042】

【発明の実施の形態】本発明の基油としてペンタエリスリトールとC<sub>8</sub>酸とのテトラエステルおよびペンタエリスリトールとC<sub>9</sub>酸とのテトラエステルの混合物を用い、これに、潤滑油組成物全重量基準で、

テトラフェニルジアルキレンジコールジホスファイト  
0.5重量%～5重量%

安息香酸グリシルエステル 0.5重量%～5重量%  
、および

アルキルアミドまたはアルケニルアミド 0.1重量%  
～1重量%

さらに、耐摩耗剤、金属不活性化剤、酸化防止剤および消泡剤等を有効量配合してなる潤滑油組成物を提供する。

【0043】また、当該潤滑油組成物100重量部に対し、ハイドロフルオロアルカン系冷媒またはフッ化エーテル系冷媒1重量部～500重量部混合することにより冷凍機用流体組成物を提供する。

#### 【0044】

【実施例】次に、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0045】なお、潤滑油組成物の耐摩耗性および化学的安定性等の性能は、下記の試験により評価した。

##### ・SRV試験

試験片間に試料油を5滴保持させSRV試験機を用い次の摩耗試験条件で試験片を摩耗させ、試験後のディスク摩耗痕幅を評価した。

##### 【0046】摩耗試験条件

温度 ; 80°C

[0041] Lubricating oil composition of this invention is designated as refrigeration oil and when you use, the fluid composition for refrigerator is offered by mixing vis-a-vis this said lubricating oil composition 100 parts by weight, the hydrofluoroalkane refrigerant, fluoride ether refrigerant or these mixed coolant 1 part by weight to 500 parts by weight.

#### [0042]

[Embodiment of Invention] Making use of pentaerythritol and of C<sub>8</sub> acid of composition of tetra ester of the tetra ester and pentaerythritol and C<sub>9</sub> acid as base oil of this invention, in this, with lubricating oil composition total weight reference,

Tetra phenyl di alkylene glycol di phosphite 0.5 weight % to 5 weight %

Benzoic acid glycidyl ester 0.5 wt% to 5 wt%, and

Alkyl amide or alkenyl amide 0.1 weight% to 1 wt%

Furthermore, effective amount combining antiwear additive, metal inactivator, antioxidant and the foam inhibitor, etc it offers lubricating oil composition which becomes.

[0043] In addition, fluid composition for refrigerator is offered by mixing vis-a-vis the this said lubricating oil composition 100 parts by weight, hydrofluoroalkane refrigerant or fluoride ether refrigerant 1 part by weight to 500 parts by weight.

#### [0044]

[Working Example(s)] Next, this invention furthermore is explained concretely with Working Example and Comparative Example.

[0045] Furthermore, you appraised abrasion resistance and chemical stability or other performance of lubricating oil composition, with below-mentioned test.

\* SRV test

5 drop keeping sample oil between test piece, test piece wearing with following wear test condition making use of SRV tester, you appraised the disk abrasion track width after testing.

##### [0046] Wear test condition

Temperature ; 80°C

時間 : 30分  
 振幅 : 1.5 mm  
 周波数 : 33 Hz  
 試験片材質 : ディスク=FC-25、ボール=SUJ-2

## ・ファレックス (F A L E X) 試験

ASTM 3233に準拠した試験法によりファレックス試験機を用いて連続的に荷重をかけ焼付荷重で評価した。

## ・シールドチューブ試験

ガラス管に試料油 1 g および 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (R134a) 1 g を採り、金属片として鉄、銅アルミニウムのテストピース (形状: 直径 1.7 mm、長さ 40 mm) を各一個ずつ、各々溶封した後次の条件で加熱した。試験終了後試料油の全酸価を測定し、スラッジの生成状況を観察した。

## 【0047】シールドチューブ試験条件

温度 : 175 °C  
 時間 : 100 時間

## 実施例 1

ペンタエリスリトールと 2-エチルヘキサン酸とのテトラエステル (粘度: 4.2 mm<sup>2</sup> / s @ 40 °C) (以下「C<sub>8</sub> 酸 P E エステル」と略称。) 25 重量% とペンタエリスリトールと 3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのテトラエステル (粘度: 9.0 mm<sup>2</sup> / s @ 40 °C) (以下「C<sub>9</sub> 酸 P E エステル」と略称。) 7.5 重量%との混合物を基油とし、潤滑油組成物全重量基準で、テトラフェニルジプロピレンジコールジホスファイトを 2 重量% および安息香酸グリジルエステルを 3 重量% 配合して冷凍機用潤滑油組成物を調製し、上記の各試験による性能評価に供した。性能評価の結果を表 1 に示す。同表の評価結果から理解されるように、SRV 試験、ファレックス試験およびシールドチューブ試験のいずれにおいても良好であり、摩耗量が少なくかつ全酸価の上昇も生じないことは明らかである。

## 【0048】実施例 2

ペンタエリスリトールエステルの代わりにアジピン酸ジイソデシル (DIDA) を用いたこと以外すべて実施例 1 と同一の操作および条件により潤滑油組成物を調製し

Time ; 30 min  
 Amplitude ; 1.5 mm  
 Frequency ; 33 Hz  
 Test piece material ; disc =FC-25 and ball =SUJ-2

## \* Falex (FALEX) test

You applied load on continuous with test method which conforms to the ASTM 3233 making use of Falex tester and appraised with baked on load.

## \* shield tube test

Sample oil 1g and 1,1,1,2 - tetrafluoroethane (R134a) 1g were taken in glass tube, test piece (shape: diameter 1.7 mm and length 40 mm) of the iron and copper aluminum each one, at a time each melt sealing after doing, was heated with following condition as metal fragment. After test ending total acid number of sample oil was measured, production condition of the sludge was observed.

## [0047] Shield tube test condition

Temperature ; 175 °C  
 Time ; 100 hour

## Working Example 1

It designated composition of tetra ester (viscosity: 90 mm<sup>2</sup>/s @ 40 °C) (Below "C<sub>8</sub> acid PE ester" with abbreviation.) 75 wt% of tetra ester (viscosity: 42 mm<sup>2</sup>/s @ 40 °C) (Below "C<sub>8</sub> acid PE ester" with abbreviation.) 25 wt% and pentaerythritol and 3,5,5 - trimethyl hexanoic acid of pentaerythritol and 2 - ethyl hexanoic acid as base oil, with lubricating oil composition total weight reference, 3 wt% combining 2 wt% and benzoic acid glycidyl ester, to manufacture lubricating oil composition for refrigerator, it offered tetra phenyl dipropylene glycol di phosphate to performance evaluation due to above-mentioned each test. Result of performance evaluation is shown in Table 1. In order to understand from evaluation result in same chart, it is satisfactory in which of SRV test, Falex test and shield tube test, the amount of wear to be little and as for either rise of total acid number not occurring is clear.

## [0048] Working Example 2

It manufactured lubricating oil composition with same operation, as all Working Example 1 other than which uses diisodecyl adipate (DIDA) in place of pentaerythritol ester and

、上記性能評価に供した。結果を表1に示す。ポリオールエステルを基油とした潤滑油組成物と同等の性能が得られた。

#### 【0049】実施例3

C<sub>8</sub> 酸PEエステル20重量%とヒドロキシピバリン酸エステル80重量%との混合物を基油とし、これに、潤滑油組成物全重量基準でテトラフェニルジプロピレンジリコールジホスファイト2重量%および安息香酸グリシルエステル3重量%さらにオレイルアミド0.2重量%を配合し、冷凍機用潤滑油組成物を調製し、上記の性能評価に供した。評価結果を表1に示す。耐摩耗性および化学的安定性がさらに改良されたことが分かる。

#### 【0050】実施例4

C<sub>8</sub> 酸PEエステル25重量%とC<sub>9</sub> 酸PEエステル75重量%との混合物を基油とし、これにテトラフェニルジプロピレンジリコールジホスファイト0.5重量%、トリクレジルホスフェート3重量%、および安息香酸グリシルエステル2重量%さらにオレイルアミド0.2重量%を配合し潤滑油組成物を調製した。得られた潤滑油組成物の性能評価の結果を表1に示す。

【0051】テトラフェニルジプロピレンジリコールジホスファイトの配合量を0.5重量%と減少させたが、トリクレジルホスファイトを配合することにより、SRV試験の結果がやや低下したものの、耐摩耗性および化学的安定性の両性能とも実施例1～3と同等の結果を得た。

#### 【0052】比較例1～5

C<sub>8</sub> PEエステル25重量%とC<sub>9</sub> PEエステル75重量%との混合物を基油を用い、これに表1に示す割合で各添加剤を配合し潤滑油組成物を調製し、上記の性能評価に供した。評価結果を表1に示す。

#### 【0053】

the condition offered to above-mentioned performance evaluation result is shown in Table 1. performance which is equal to lubricating oil composition which designates polyol ester as the base oil acquired.

#### [0049] Working Example 3

It designated composition of C<sub>8</sub> acid PE ester 20 wt% and hydr oxy pivalic acid ester 80 wt% as base oil, in this, tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite 2 wt% and benzoic acid glycidyl ester 3 wt% furthermore combined oleyl amide 0.2 wt% with the lubricating oil composition total weight reference, manufactured lubricating oil composition for refrigerator, offered to the above-mentioned performance evaluation. evaluation result is shown in Table 1. abrasion resistance and chemical stability furthermore being improved you understand.

#### [0050] Working Example 4

Composition of C<sub>8</sub> acid PE ester 25 wt% and C<sub>9</sub> acid PE ester 75 wt% was designated as base oil, the tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite 0.5 wt%, tricresyl phosphate 3 wt%, and benzoic acid glycidyl ester 2 wt% furthermore oleyl amide 0.2 wt% was combined in this and lubricating oil composition was manufactured. result of performance evaluation of lubricating oil composition which is acquired is shown in Table 1.

【0051】 Compounded amount of tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite was decreased 0.5 weight %, but although result of SRV test decreased a little by combining tricresyl phosphate, also both properties of abrasion resistance and chemical stability acquired result which is equal to the Working Example 1 to 3.

#### 【0052】 Comparative Example 1 to 5

It combined each additive at ratio which in this shows composition of the C<sub>8</sub> PE ester 25 wt% and C<sub>9</sub> PE ester 75 wt% in Table 1 making use of base oil, and manufactured lubricating oil composition, offered to above-mentioned performance evaluation. evaluation result is shown in Table 1.

#### [0053]

【表 1】

[Table 1]

表 1

潤滑油組成物・重量%	実施例				比較例				
	1 試料油1	2 試料油2	3 試料油3	4 試料油4	1 試料油a	2 試料油b	3 試料油c	4 試料油d	5 試料油e
	基油 C <sub>6</sub> 酸PEエステル C <sub>6</sub> 酸PEエステル ヒドロキシビパリン酸エステル アジピン酸ジイソデシル	25 75 100	20 80	25 75	25 75	25 75	25 75	25 75	25 75
添加剤 テトラフェニルジプロピレン グリコールジホスファイト トリクレジルホスフェート トリオクチルホスファイト トリブチルホスフェート 安息香酸グリシジルエステル オレイルアミド	2 3	2 3	2 0.2	0.5 2 3 0.2	2 3	2 3	2 3	2 3	3 1
評価結果 SRV試験(mm)	0.15	0.16	0.12	0.21	0.16	1.02	1.12	1.05	1.11
ファレックス試験(1bs)	1150	1280	1240	1160	1150	1000	1030	1020	1000
シールドチューブ試験 全鉛値 スラッジ	0.03 なし	0.03 なし	0.02 なし	0.02 なし	0.35 あり	0.02 なし	0.03 なし	0.03 なし	0.02 なし

・C<sub>6</sub>酸PEエステル：ベンタエリスリトールと2-エチルヘキサン酸とのテトラエステル 粘度: 4.2 mm<sup>2</sup> / s @ 40°C  
 ・C<sub>6</sub>酸PEエステル：ベンタエリスリトールと3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸とのテトラエステル 粘度: 9.0 mm<sup>2</sup> / s @ 40°C  
 ・アジピン酸ジイソデシル 粘度: 1.4 mm<sup>2</sup> / s @ 40°C

注) 基油は基油全重量基準での混合割合を示し、添加剤は潤滑油組成物全重量基準での添加量を示す。

【0054】以上の実施例および比較例から、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイトまたは安息香酸グリシジルエステルのいずれかを欠くと、耐摩耗性または化学的安定性のいずれかの性能が低下し、両性能を併有し得ないことが明らかとなった。また、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイトの作用効果は顕著であり、実施例4と比較例2～4との対比からトリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートまたはトリオクチルホスファイトのようなリン酸エステルまたは他の亜リン酸エステルでは改善し得ない耐摩耗性がテトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイトの配合により容易に達成できることが分かる。

### 【0055】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、R22代替混合冷媒との相溶性に優れ、SRV試験による耐摩耗性およびシールドチューブ試験による化学的安定性の両性能が共に著しく改善された冷凍機用潤滑油組成物を得ることができる。

[0054] When from Working Example and Comparative Example above, any of tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite or benzoic acid glycidyl ester is lacked, performance of any of abrasion resistance or chemical stability decreased, the combining both properties it became clear not to be possible to do. In addition, acting effect of tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite is remarkable, from of Working Example 4 and Comparative Example 2 to 4 like trioctyl phosphite tricresyl phosphate, tributyl phosphate or contrast of phosphate ester with other phosphite ester abrasion resistance which it cannot improve, it understands that it can achieve easily with combination of the tetra phenyl dipropylene glycol di phosphite.

### [0055]

[Effects of the Invention] As above expressed, according to this invention, it is superior in the compatibility of R22 alternative mixed coolant, it can acquire lubricating oil composition for the refrigerator where both properties of chemical stability due to abrasion resistance and shield tube test with SRV test is considerably improved together.